

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# CERTIFIED COPY OF

# PRIORITY DOCUMENT

Application Date: 2003 08 15

Application Number: 03 1 40216.X

Application Type: Invention

Title: Active Materials for the Positive Electrode of Anhydrous

Rechargeable Batteries, Their Methods of Fabrication and

Anhydrous Rechargeable Batteries Using said Materials.

Applicant: BYD LTD.

Inventors: Chuanfu Wang, Zhanfeng Jiang, Huiquan Liu, Junqing Dong

People's Republic of China

Commissioner of the State Intellectual

Property Office (signed) Wang Jingchuan

January 5, 2004

# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2003 08 15

申 请 号： 03 1 40216.X

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 非水二次电池用正极活性材料、其制备方法以及使用该材料的非水二次电池

申 请 人： 比亚迪股份有限公司

发明人或设计人： 王传福； 姜占锋； 刘会权； 董俊卿

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王素川

2004 年 1 月 5 日

# 权 利 要 求 书

1、一种非水二次电池用正极活性材料，其特征在于：

(1) 以化学式表示为  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  ( $0.97 \leq a \leq 1.05$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.30$ ,  $0 \leq c \leq 0.10$ , M 为 Mn、Al、Ti、Cr、Mg、Ca、V、Fe 和 Zr 中的一种或几种)；

(2) 该正极活性材料由小晶体颗粒和小晶体颗粒聚集而成的二次颗粒构成，其中小晶体颗粒粒径为  $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ , 二次颗粒粒径为  $10 \sim 40 \mu\text{m}$ , 且小晶体颗粒体积 < 总体积的 10%。

2、如权利要求 1 所述的非水二次电池用正极活性材料，其特征在于：所述的二次颗粒是在烧结过程中由小晶体颗粒相互结合并不断地增多长大形成的  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  晶粒，形状为球形或椭球形。

3、一种如权利要求 1 或 2 所述的任一非水二次电池用正极活性材料的制备方法，其特征在于，此方法包括如下步骤：

(1) 高钴氢氧化镍的制备：采用向混合均匀的硫酸钴和硫酸镍溶液中加入氨水制备得到高钴氢氧化镍，其结构表示为  $\text{Ni}_{1-b}\text{Co}_b(\text{OH})_2$ ；

(2) 锂镍钴金属复合氧化物：

a. 第一段焙烧：取锂化合物和上述  $\text{Ni}_{1-b}\text{Co}_b(\text{OH})_2$ 、M 化合物按化学计量比球磨混合均匀，在氧气氛围下、 $600^\circ\text{C}$  至  $720^\circ\text{C}$  之间的温度下焙烧 1 ~ 10 小时；

b. 第二段焙烧：将步骤 a 的产物再在氧气氛围下、 $750^\circ\text{C}$  至  $900^\circ\text{C}$  之间的温度下焙烧 8 ~ 20 小时；

c. 将步骤 b 所得产物淬冷、球磨、筛分即可得到所述的非水二次电池用正极活性材料。

4、如权利要求 3 所述的非水二次电池用正极活性材料的制备方法，其特征在于：步骤(1)中控制高钴氢氧化镍  $\text{Ni}_{1-b}\text{Co}_b(\text{OH})_2$  的形状为球形或椭球形，平均粒径  $D_{50} \geq 8 \mu\text{m}$ ,  $D_{10} \geq 4 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} \leq 30 \mu\text{m}$ 。

5、如权利要求 3 所述的非水二次电池用正极活性材料的制备方法，其特征在于：步骤(2)的 a 步骤中， $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{M})$  的比例在  $1.01 \sim 1.10$  之间。

6、一种非水二次电池，包括如下元件：

(1) 负极，包括能嵌入和析出锂离子和/或金属锂和/或锂合金的负极

活性材料；

- (2) 正极，包括如权利要求 1 或 2 中的任何一种的正极活性材料；
- (3) 电解液，与所述负极和正极接触。

# 说 明 书

## 非水二次电池用正极活性材料、其制备方法 以及使用该材料的非水二次电池

### 【技术领域】

本发明涉及一种非水二次电池正极活性材料、其制造方法以及使用该材料的非水二次电池。

### 【背景技术】

近年来，随着各种便携式电子产品的广泛使用，锂离子二次电池以其诸多优越的性能如电压高、比能量大、自放电小以及无记忆效应等备受青睐。其中，锂电池使用的正极材料主要是嵌入式化合物，目前综合性能最好的正极材料是钴酸锂  $\text{LiCoO}_2$  材料。

但是  $\text{LiCoO}_2$  材料的价格昂贵且来源短缺。因此，作为  $\text{LiCoO}_2$  材料的替代品，人们建议使用锂锰氧化物或锂镍氧化物。为克服锂锰氧化物和锂镍氧化物自身存在的一些缺陷，一般需要对其进行掺杂或包覆处理。目前，对锂镍氧化物进行钴掺杂得到的  $\text{LiNi}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_2$  材料成为人们研究的热点。

在制备  $\text{LiNi}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_2$  材料时，人们一般采用混合锂化合物、镍化合物和钴化合物进行高温焙烧的方法。

在 Chen. Express, 6, 161191 文献中，给出了一种  $\text{LiNi}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_2$  材料的制造方法：将  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{LiOH}$  的溶液一起混合，然后在  $90^\circ\text{C}$  下先将此混合物初步干燥，再于  $800^\circ\text{C}$  的空气中热处理，由此制得产物。

日本公开说明书平 2000-058053 中公开了一种  $\text{LiNi}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_2$  材料的合成方法：按一定比例混合锂盐、钴盐和镍盐，在  $300\sim700^\circ\text{C}$  下，干燥无二氧化碳空气氛围中焙烧 2 小时以上，研磨，再在  $700\sim900^\circ\text{C}$  焙烧 2h 以上，得到需要的材料。

此外，由于  $\text{Ni}^{3+}$  离子在较高温度下容易还原成  $\text{Ni}^{2+}$  离子，人们又采用先将  $\text{Ni}^{2+}$  离子氧化成  $\text{Ni}^{3+}$  离子，再在较低温度下焙烧反应混合物的方法制备  $\text{LiNi}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_2$  材料。

在中国公开专利 CN1142691A 中，给出了一种使用含钴的氧-镍氢氧化

物  $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{OOH}$  和一种锂化合物为原料，在  $400\sim500^\circ\text{C}$  下进行热处理的方法来制备  $\text{LiNi}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_2$  材料。

$\text{LiNi}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_2$  材料为六方层状结构，在合成过程中，在 C 轴方向上的生长形成板晶体，从而容易得到形状不规则的晶体。为保证导电率，这种形状不规则的晶体在使用时需要加入导电剂，难以提高填充密度，否则放电容量和倍率电流放电性能就会较差。另外，上面提到的一些合成方法在处理产物时需要研磨，会产生精细粉碎的颗粒，增大了材料的比表面积，为了提供导电率，就必须加入大量导电剂。

因此，上面用于合成  $\text{LiNi}_{1-b}\text{Co}_b\text{O}_2$  材料的方法中，除了由于存在结晶程度不够而降低了正极材料的比容量外，还不利于提高材料的填充密度从而提高材料的体积比容量或是需要加入过多的导电剂导致二次电池的正极体积比容量下降，并且大电流放电性能较差。

### 【发明内容】

本发明的目的是提供一种具有较大的震实密度的非水二次电池正极活性材料及其制备方法以及使用该正极材料的非水二次电池。这种非水二次电池具有良好的放电容量、循环性能和倍率电流放电性能。

本发明的目的是通过以下技术方案来实现的：

一种非水二次电池用正极活性材料，（1）以化学式表示为  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  ( $0.97 \leq a \leq 1.05$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.30$ ,  $0 \leq c \leq 0.10$ , M 为 Mn、Al、Ti、Cr、Mg、Ca、V、Fe 和 Zr 中的一种或几种)；（2）该正极活性材料由小晶体颗粒和小晶体颗粒聚集而成的二次颗粒构成，其中小晶体颗粒粒径为  $0.5\sim4\mu\text{m}$ , 二次颗粒粒径为  $10\sim40\mu\text{m}$ , 且小晶体颗粒体积 < 总体积的 10%。

进一步所述的二次颗粒是在烧结过程中由小晶体颗粒相互结合并不断地增多长大形成的  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  晶粒，形状为球形或椭球形。

一种上述非水二次电池用正极活性材料的制造方法，其包括如下步骤：

（1）高钴氢氧化镍的制备：采用向混合均匀的硫酸钴和硫酸镍溶液中加入氨水制备得到高钴氢氧化镍，其结构可以表示为  $\text{Ni}_{1-b}\text{Co}_b(\text{OH})_2$ ；

（2）锂镍钴金属复合氧化物：

a. 第一段焙烧：取锂化合物和上述  $\text{Ni}_{1-b}\text{Co}_b(\text{OH})_2$ 、M 化合物按

化学计量比球磨混合均匀，在氧气氛围下、600℃至720℃之间的温度下焙烧1~10小时；

- b. 第二段焙烧：将步骤a的产物再在氧气氛围下、750℃至900℃之间的温度下焙烧8~20小时；
- c. 将步骤b所得产物淬冷、球磨、筛分即可得到所述的非水二次电池用正极活性材料。

在步骤(1)中控制高钴氢氧化镍  $\text{Ni}_{1-b}\text{Co}_b(\text{OH})_2$  的形状为球形或椭球形，控制其平均粒径  $D_{50} > 8 \mu\text{m}$ ,  $D_{10} > 4 \mu\text{m}$ ,  $D_{90} < 30 \mu\text{m}$ 。其中：高钴氢氧化镍的形状是通过SEM扫描分析观察到的；粒径  $D_{50}$ 、 $D_{10}$ 、 $D_{90}$  分别为用激光散射粒径分析仪测量得到的  $D_{50}$ 、 $D_{10}$ 、 $D_{90}$ 。

优选步骤(2)的a步骤中，为了弥补高温焙烧过程中锂的挥发，必须适量增加锂化合物的用量，在反应物配比中，应该保证  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co})$  在1.01~1.10之间。

限制  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  结构中b值要不大于0.3的原因是过多钴的加入会降低得到的锂镍钴氧化物的放电比容量。

限制制备得到的锂镍钴金属复合氧化物（二次颗粒）平均粒径在10~40  $\mu\text{m}$ 的原因是，粒径过小时，一部分粉末不能与导电剂接触，为保证导电率，必须增加导电剂的用量；相反，当其平均粒径超过40  $\mu\text{m}$ 时，电解质不能渗入渗透到颗粒内部，导致材料的一部分不能充分用于充放电反应。

限制制备得到的锂镍钴金属复合氧化物为球形或椭球形的原因是可以提供足够的震实密度，而且其它不确定形状不利于活性材料的倍率电流放电性能。

一种非水二次电池，包括如下元件：

- (1) 负极，包括能嵌入和析出锂离子和/或金属锂和/或锂合金的负极活性材料；
- (2) 正极，包括如权利要求1或2中的任何一种的正极活性材料；
- (3) 电解液，与所述负极和正极接触。

本发明的优点在于：依据本发明，通过采用合适的原料、控制合成条件得到的具有小晶体颗粒与二次颗粒结构的  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  材料具有较大的震实密度，作为非水二次电池的正极活性材料显示出优异的电化学性能；使用该正极材料的电池具有良好放电容量、循环性能和倍率电流放电

性能。

下面参照附图结合实例对本发明作进一步的说明。

### 【附图说明】

图 1 是高钴氢氧化镍放大 2000 倍的扫描电镜图像。

图 2 是实施例 4 产物锂镍钴金属氧化物放大 2000 倍的扫描电镜图像。

图 3 是实施例 4 产物锂镍钴金属氧化物放大 10000 倍的扫描电镜图像。

图 4 是本发明实施例扣式电池剖面图。

### 【具体实施方式】

本发明提供一种非水二次电池用正极活性材料，以化学式表示为  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  ( $0.97 \leq a \leq 1.05$ ,  $0.01 \leq b \leq 0.30$ ,  $0 \leq c \leq 0.10$ ,  $\text{M}$  为  $\text{Mn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Fe}$  和  $\text{Zr}$  中的一种或几种)；该正极活性材料由小晶体颗粒和小晶体颗粒聚集而成的二次颗粒构成，其中小晶体颗粒粒径为  $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ ，二次颗粒粒径为  $10 \sim 40 \mu\text{m}$ ，且小晶体颗粒体积 < 总体积的 10%。本发明还提供了上述正极活性材料的制备方法以及使用该材料的非水二次电池。

为了得到金属离子排列均匀的正极材料，减少  $\text{Ni}$  和  $\text{Co}$  的合成反应中的再排列，本发明采用向混合均匀的硫酸钴和硫酸镍溶液中加入氨水制备得到高钴氢氧化镍，其结构可以表示为  $\text{Ni}_{1-b}\text{Co}_b(\text{OH})_2$ 。使用高钴氢氧化镍的好处在于，高钴氢氧化镍可以制备成球形或椭球形（如图 1 所示），在  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  材料制备过程中不需要破坏该球形，而是生长出很多个小晶体（如图 2 所示），从而可以得到球形或椭球形的正极活性材料，这样只要通过控制高钴氢氧化镍的粒径和形态就可以控制所需材料的粒径和形态。

反应中使用的锂化合物可以是氢氧化锂、氧化锂、过氧化锂、碳酸锂、硝酸锂等锂化合物，从成本考虑，一般使用碳酸锂。

高钴氢氧化镍、锂化合物按一定比例配制并混合均匀，在高温下分两段进行焙烧。首先在  $600^\circ\text{C}$  至  $720^\circ\text{C}$  之间的温度下进行第一段焙烧，焙烧时间为 1~10 小时，进行高钴氢氧化镍的分解和  $\text{Ni}^{2+}$  离子的氧化过程；再在  $750^\circ\text{C}$  至  $900^\circ\text{C}$  之间的温度下进行第二段焙烧，焙烧时间为 8~20 小时，进行小晶体颗粒及二次颗粒的形成：首先，锂化合物分解的锂离子进入到高钴氢氧化镍球内部，生长成很多  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  小晶体颗粒（既一次颗粒，

其平均粒径为  $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ ），这些小晶体颗粒以高钴氢氧化镍球为机体，在其内部相互结合并不断地增多长大形成  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  二次晶粒（其平均粒径为  $10 \sim 40 \mu\text{m}$ ，如图 3 所示）。第二段焙烧过程中如果温度低于  $750^\circ\text{C}$  或时间少于 8 小时，则小晶粒生长无法完成；若温度超过  $900^\circ\text{C}$  或时间超过 20 小时，则小晶粒生长过大，互相挤压无法结合在一起形成二次颗粒。对于电池用正极活性材料  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  的二次颗粒越多越好，而小晶体颗粒越少越好。实际中，可得到小晶体颗粒体积 < 总体积的 10%。对该正极活性材料进行粒度分布测试时（用美国的 Honeywell Microtarc X100 测试仪）， $D_{10} \geq 6 \mu\text{m}$ ，即该体系中没有形成二次颗粒的小晶体颗粒体积不超过总体积的 10%。

由于  $\text{Ni}^{3+}$  离子在温度高于  $600^\circ\text{C}$  以上时又会还原成  $\text{Ni}^{2+}$  离子，因此需要氧气氛围来抑制该反应的进行。根据实验，焙烧过程应该在氧分压约为大气压的条件下进行。

在配制反应混合物时，为了弥补高温焙烧过程中锂的挥发，必须适量增加锂化合物的用量，但是由于该反应不能在过高温度下焙烧，也不能焙烧过长时间，锂化合物过量太多会引起产物中杂相的存在。因此在反应物配比中，应该保证  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{M})$  在  $1.01 \sim 1.10$  之间。

$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  材料在高温和低温下具有不同的结构，而只有六方层状岩盐结构的高温相结构具有电化学活性，因此需要将产物淬冷以保留产物的高温相结构。

下面结合实例对本发明作进一步的说明。

#### 第一部分：关于反应条件的实例

将粒径为  $8 \sim 10 \mu\text{m}$  的形状为球形或椭球形的高钴氢氧化镍  $\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.19}(\text{OH})_2$  和 0.52 倍摩尔当量的碳酸锂球磨混合后，在表 1 所示的各种条件下焙烧，分别得到不同结构的产物。对不同结构的产物分别做如下测试并制作实例电池和比较电池：

利用粉末 X-射线衍射（ $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ ）对产物进行结构测定，检验是否存在碳酸锂杂相。

得到的产物过 400 目（口径  $38.5 \mu\text{m}$ ）筛网后，进行 SEM（用 JEOL 公司的 JSM—5610 测试）观察，分别放大 2000 倍和 10000 倍，观察二次颗粒和构成二次颗粒的小晶体颗粒（一次颗粒）的大小和形态。

利用粒径分布测量仪（美国 Honeywell Microtarc X100 测试仪）测定产物的粒径分布，记录产物的  $D_{50}$  与  $D_{10}$  值。

取产物 100g，置于细长形均匀刻度圆筒中，将该圆筒从 50cm 高度处自由跌落到橡胶板上，重复 100 次后读出圆筒中的样品体积，计算出震实密度。

将聚偏二氟乙烯（PVDF）在 120℃溶解到 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，分别将干燥的锂镍钴金属复合氧化物正极材料、乙炔黑（导电剂）和溶解的 PVDF 以重量比 85: 10: 5 充分混合后，干燥 4h 以上，得到正极材料混合物。

以扣式电池为例，进行电池性能的进一步说明：

称取正极材料混合物 0.102g，以盐酸处理并干燥后的细空镍网为集流体，在 10Mpa 压力下压制成  $\phi$  13mm 直径的圆片。将圆片在真空烘箱中 160℃ 下放置 4h，以分散粘结剂。这样就得到了制备电池所需要的正极片。

在 Ar 气氛的手套箱中，如图 4 所示，将正极片 4、作为负极去除了表面氧化物的  $\phi$  16mm 直径的 Li 片 2、作为隔膜的聚乙烯多孔膜 3、正极壳 6、负极壳 1 和绝缘垫圈 5 组装成扣式电池。电池中使用 1mol/L 的六氟磷酸锂（LiPF<sub>6</sub>）作为电解质，使用等体积比混合的碳酸乙脂（EC）和碳酸二甲脂（DMC）作为电解液。

制备后的扣式电池放置 1h 后可以进行检测。以 1mA 电流对电池进行充电，直至开路电压达到 4.2V，放置 30min 后以 1mA 电流放电至电池开路电压为 3.0V，所得放电容量为首次放电容量，用（首次放电容量）/（正极材料用量）可以得到首次放电比容量，单位是 mAh/g。

用上述充放电条件反复对电池进行充放电，重复 100 次后，可以根据（100 循环后容量保持率）=（第 100 放电容量）/（首次放电容量）× 100% 得到 100 循环后容量保持率。

取新制备好未进行充放电的扣式电池，以 1mA 电流对电池进行充电，直至开路电压达到 4.2V，放置 30min 后以 1mA 电流放电至电池开路电压为 3.0V，所得放电容量记录为（1mA 放电容量）；再以 1mA 电流对电池进行充电，直至开路电压达到 4.2V，放置 30min 后以 5mA 电流放电至电池开路电压为 3.0V，所得放电容量记录为（5mA 放电容量）。可以根据（倍率电流放电性能）=（5mA 放电容量）/（1mA 放电容量）得到倍率电流

放电性能。

按上述条件及测试实验，根据表 1 所列焙烧条件，做实施例 1~6 及比较例 1~5，各项测试结果见表 1。

表 1

实验号	第一段 温度 (℃)/时 间(h)	第二段 温度 (℃)/时 间(h)	焙烧 气氛	是否存 在碳酸 锂杂相	二次粒子 形态/大 小(μm)	一次粒 子形态/大 小 (μm)	粒径分 布 $D_{50}/D_{10}$ (μm)	震实密 度 (g/cm <sup>3</sup> )
实施例 1	600/8	750/20	氧气	无	球/11.5	球/2.0	11.8/6.8	2.45
实施例 2	650/6	750/20	氧气	无	球/11.5	球/2.0	11.7/6.6	2.43
实施例 3	700/1	800/16	氧气	无	球/12.0	球/2.5	12.0/6.6	2.52
实施例 4	650/6	800/16	氧气	无	球/12.0	球/2.5	12.2/6.9	2.51
实施例 5	650/6	850/12	氧气	无	球/13.0	球/3.0	12.9/6.5	2.48
实施例 6	650/6	900/8	氧气	无	球/14.0	球/3.5	14.4/6.8	2.44
对比例 1	500/10	800/16	氧气	无	不规则 /13.0	不规则 /3.0	13.3/7.0	2.10
对比例 2	750/1	800/16	氧气	无	不规则 /11.0	不规则 /2.0	11.6/6.2	2.18
对比例 3	650/6	700/30	氧气	有	球/10.0	球/0.2	9.8/4.4	2.48
对比例 4	650/6	1000/4	氧气	无	无	球/5.5	5.2/2.8	1.89
对比例 5	650/6	800/16	空气	有	毛刺球 /10.0	不规则 /0.5	10.4/5.5	2.03

(续) 表 1

实验号	第一段温 度(℃)/时 间(h)	第二段温 度(℃)/时 间(h)	焙烧气氛	首次放电 比容量 (mAh/g)	100 循环 容量保持 率(%)	倍率电流 放电性能 (%)
实施例 1	600/8	750/20	氧气	178	92.7	78.4
实施例 2	650/6	750/20	氧气	180	92.4	77.9
实施例 3	700/1	800/16	氧气	181	92.0	78.7
实施例 4	650/6	800/16	氧气	185	92.8	78.6
实施例 5	650/6	850/12	氧气	183	91.9	78.2
实施例 6	650/6	900/8	氧气	184	92.4	76.2
对比例 1	500/10	800/16	氧气	176	85.4	50.3
对比例 2	750/1	800/16	氧气	178	83.2	54.9
对比例 3	650/6	700/30	氧气	156	71.9	56.7
对比例 4	650/6	1000/4	氧气	182	86.4	45.1
对比例 5	650/6	800/16	空气	160	77.0	60.4

## 第二部分：关于 Co 含量的实例

按表 2 中选择 b 值不同的  $\text{Ni}_{1-b}\text{Co}_b(\text{OH})_2$  为原料，做实施例 7~12 及比较例 6~9，其他条件同第一部分中实施例 4 相同。产物在形态、粒径、震实密度等方面与实施例 4 基本相同，其他测试结果见表 2：

表 2

实验号	$\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y(\text{OH})_2$ 中 b 值	首次放电比容 量(mAh/g)	100 循环容量 保持率(%)	倍率电流放电 性能(%)
实施例 7	0.01	192	85.5	64.5
实施例 8	0.05	190	87.8	73.3
实施例 9	0.10	187	91.2	77.4
实施例 10	0.19	185	92.8	78.6
实施例 11	0.25	180	92.7	78.6
实施例 12	0.30	175	93.1	78.9
对比例 6	0	205	82.2	47.1
对比例 7	0.35	170	93.5	79.2
对比例 8	0.5	153	94.1	80.8
对比例 9	1	145	95.4	82.0

## 第三部分：关于 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ 二次晶粒与小晶体颗粒体积比的实例。

按第一部分实施例 4 方法制备锂镍过氧化物正极材料。

取部分得到的正极材料过筛，收集  $8\mu\text{m}$  以上的二次颗粒，标记为 A。

再取部分得到的正极材料，用研磨机研磨，直至二次颗粒全部被研碎成为小晶体颗粒，标记为 B。

按表 3 中比例混合 A 和 B，做实施例 13~15 及比较例 10~12 进行粒度分布和震实密度测定，并按第一部分方法制作电池并测试，结果见表 3：

表 3

实验号	A : B (体积比)	$D_{10}/\mu\text{m}$	震实密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	首次放电 比容量 (mAh/g)	100 循环 容量保持 率(%)	倍率电流放电 性能(%)
实施例 13	100 : 0	8.2	2.57	185	92.6	78.2
实施例 14	95 : 5	8.0	2.54	186	92.9	78.8
实施例 15	90 : 10	6.4	2.52	185	92.8	78.6
对比例 10	85 : 15	3.4	2.29	172	93.0	74.3
对比例 11	50 : 50	1.2	1.85	165	93.5	56.1
对比例 12	0 : 100	0.5	1.60	157	93.6	53.7

由上表可见，对该正极活性材料进行粒度分布测试时， $D_{10}$  为  $6\mu\text{m}$  以

上,即该体系中没有形成二次颗粒的小晶体颗粒体积不超过总体积的10%,电池表现良好的电性能。

第三部分: 关于产物  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$  形态的实例。

对比例 13:

合成方法与实施例 4 相同,不同之处在于采用的高钴氢氧化镍  $\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.19}(\text{OH})_2$  为  $8\sim10\mu\text{m}$  的不规则形状。

对合成得到的锂镍钴金属氧化物正极活性材料进行 SEM 分析和震实密度测定,并按第一部分的方法制作纽扣电池,检测其首次放电比容量和倍率电流放电性能(表 4)。

表 4

实验号	二次球形状	震实密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	首次放电比容 量( $\text{mAh}/\text{g}$ )	倍率电流放电 性能(%)
实施例 4	球形	2.51	185	78.6
对比例 13	片状、四面体状 等不规则形状	2.09	178	60.4

从上面的实施例和比较例可以看出,按本发明方法合成的锂镍钴氧化物正极材料具有由小晶体颗粒结合成的二次颗粒结构,且二次颗粒为球形或椭球形,提高了正极材料的震实密度。同时,使用该正极材料的二次电池具有较高的放电容量、较好的充放电循环性能和倍率电流放电性能。

## 说 明 书 附 图

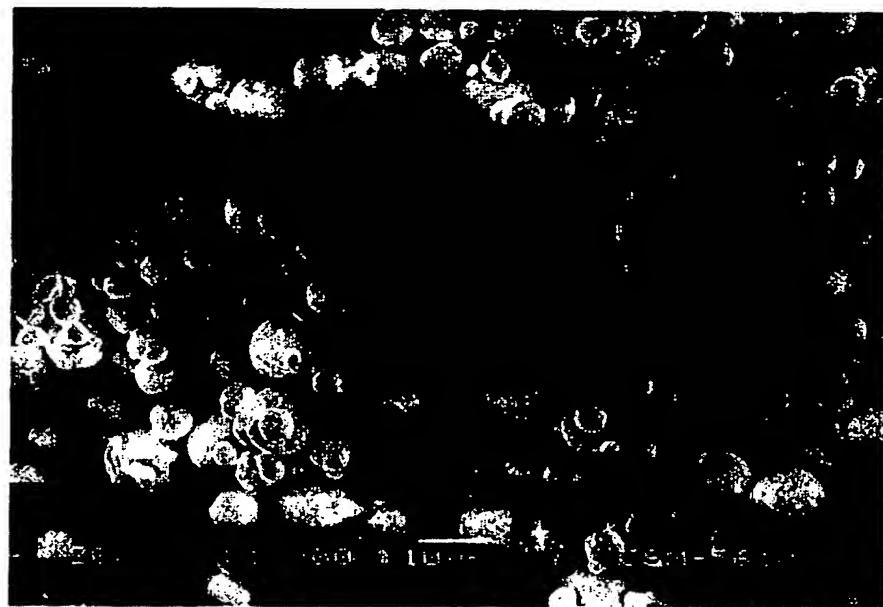


图 1

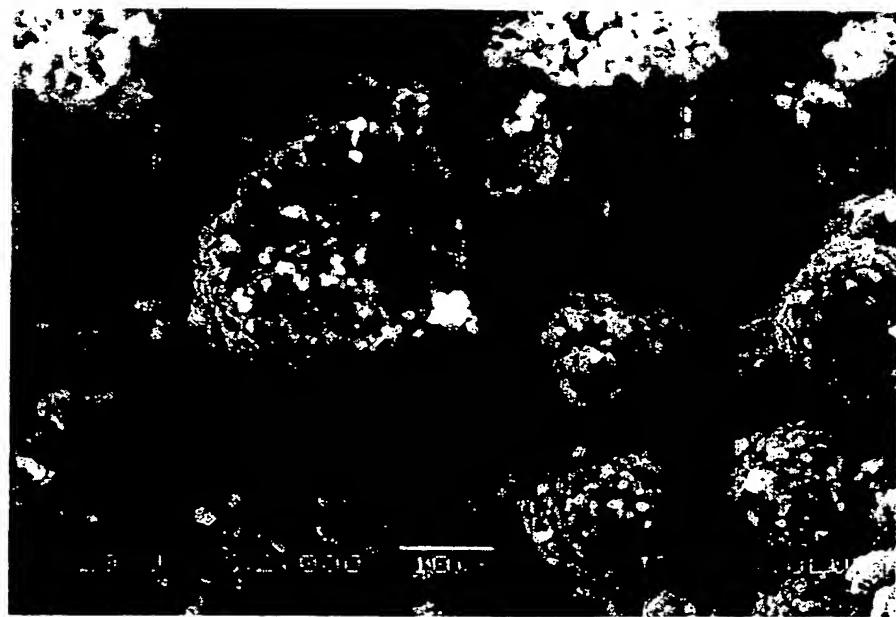


图 2

00-06-29

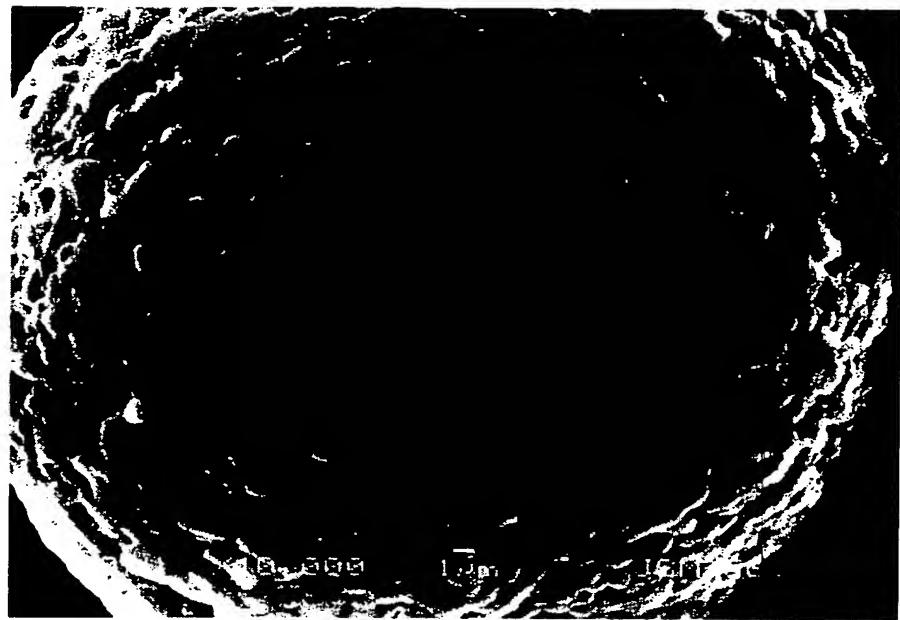


图 3

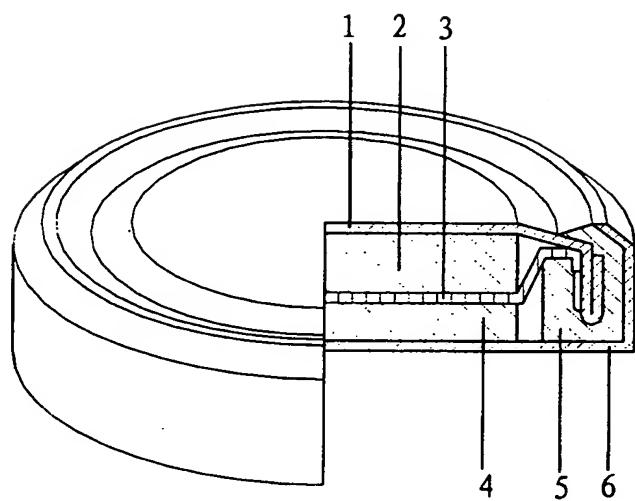


图 4